

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-18897

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)3月15日

C 22 C 38/00

3 0 2 L
3 0 2 H7217-4K
7217-4K

38/22

請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 延性と韌性に優れた原子炉用分散強化フェライト鋼

⑯ 特 願 昭63-102298

⑰ 公 開 平1-272746

⑱ 出 願 昭63(1988)4月25日

⑲ 平1(1989)10月31日

⑳ 発 明 者	奥 田 隆 成	茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター内
㉑ 発 明 者	野 村 茂 雄	茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター内
㉒ 発 明 者	柴 原 格	茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター内
㉓ 発 明 者	榎 戸 裕 二	茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地 動力炉・核燃料開発事業団 大洗工学センター内
㉔ 発 明 者	藤 原 優 行	兵庫県神戸市灘区高德町1の4の11
㉕ 発 明 者	西 田 俊 夫	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2の3の1
㉖ 発 明 者	寺 西 洋 志	兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内
㉗ 発 明 者	平 野 奨	兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内
㉘ 発 明 者	伊 勢 田 敦 朗	兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社総合技術研究所内
㉙ 出 願 人	動力炉・核燃料開発事業団	東京都港区赤坂1丁目9番13号
㉚ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
㉛ 出 願 人	住友金属工業株式会社	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
㉜ 代 理 人	弁理士 尾 股 行 雄	
審 査 官	影 山 秀 一	

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 重量%で、C:0.1%以下、Si:0.1%以下、Mn:0.1%以下、Cr:12~20%、Mo+W:0.1~4.0%、O(Y_2O_3 および TiO_2 分は除く):0.01%以下、残部Feおよび不可避不純物からなり、かつ平均粒径1000Å以下の Y_2O_3 と TiO_2 による複合酸化物粒子が $Y_2O_3+TiO_2=0.1\sim1.0\%$ 、分子比で $TiO_2/Y_2O_3=0.5\sim2.0$ の範囲で基地に均一に分散されているフェライト単相あるいはフェライト/マルテンサイト2相組織であることを特徴とする延性と韌性に優れた原子炉用分散強化フェライト鋼。

2 重量%で、C:0.05~0.25%、Si:0.1%以下、Mn:0.1%以下、Cr:8~12% (但し12%は含まず)、Mo+W:0.1~4.0%、O(Y_2O_3 および TiO_2 分は除く):0.01%以下、残部がFeおよび不可避不純物からなり、かつ平均粒径1000Å以下の Y_2O_3 と TiO_2 による複合酸化物粒子が $Y_2O_3+TiO_2=0.1\sim1.0\%$ 、分子比で $TiO_2/Y_2O_3=0.5\sim2.0$ の範囲で基地に均一に分散されている焼戻し

マルテンサイト単相組織であることを特徴とする延性と靱性に優れた原子炉用分散強化フェライト鋼。

発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、優れた高温強度を有し、しかも延性および靱性に優れた原子炉用分散強化フェライト鋼に関するものである。

本発明の分散強化フェライト鋼は、原子炉、特に高速増殖炉の炉心で使用される炉心構成要素（例えば、燃料集合体、制御棒、反射体等）や高速炉の機器構造物（例えば、機器容器部材、冷却系配管部材）などに好ましく利用できる。

<従来技術>

原子炉、特に高速増殖炉の炉心構成部材に用いられる材料には、高温強度、ナトリウムとの共存、耐中性子照射特性、加工性、溶接性、燃料との相互作用など様々な特性が要求されるが、特に高温強度と耐中性子照射特性がその使用寿命を決定する上で重要である。

従来より炉心部材としてはSUS304や316などのオーステナイトステンレス鋼が用いられてきたが、耐スエリング性や照射クリープ特性など高速中性子に対する耐久性に限界があり、燃料の長寿命化を達成するには適していないことが明らかになっている。

一方、フェライト鋼はオーステナイトステンレス鋼に比べ、格段に優れた耐照射特性を有するものの、高温強度が低い欠点がある。高温強度向上の方法の一つとして、微細酸化物粒子による分散強化法が古くより知られている。この方法を用いたフェライト鋼としては「液体金属高速中性子増殖炉用の分散強化フェライト型合金」（特公昭60-8296号、以下先行特許という）があり、高温クリープ破断強度と耐中性子照射特性に優れたものが得られている。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、上記先行特許による合金は強度が高い反面、延性が低く、また延性・脆性遷移温度が20℃付近と高いため、即ち室温での衝撃値が著しく低いと、わずか10数%程度の冷間圧延で割れが生ずる。その結果、高速炉の炉心部材、例えば燃料被覆管あるいはラツパー管などの高い寸法精度が要求される薄肉管の経済的な製管は、上記先行

特許による合金では困難である。さらに高速炉の使用温度350～700℃において亀裂が極めて伝播しやすい低延性材料であり、分散強化材本来の特性が生かされていない。

そこで本発明は、高速増殖炉の炉心部材として要求される性質、すなわち高温強度や耐スエリング性に優れ、しかも延性、靱性、製管性なども良好な分散強化フェライト鋼を提供することを目的としてなされたものである。

<課題を解決するための手段>

すなわち、本発明の延性と靱性に優れた原子炉用分散強化フェライト鋼の第1の実施態様は、重量%でC：0.1%以下、Si：0.1%以下、Mn：0.1%以下、Cr：12～20%、Mo+W=0.1～4.4%、O(Y_2O_3 および TiO_2 分は除く)：0.01%以下、残部がFeおよび不可避不純物からなり、かつ平均粒径1000Å以下の Y_2O_3 と TiO_2 による複合酸化物粒子が $Y_2O_3 + TiO_2$ ：0.1～1.0%、分子比で $TiO_2/Y_2O_3=0.5\sim2.0$ の範囲で基地（マトリックス）に均一に分散されているフェライト単相あるいはフェライト／マルテンサイト2相組織であることを特徴とするものである。

さらに本発明の延性と靱性に優れた原子炉用分散強化フェライト鋼の第2の実施態様は、重量%でC：0.05%～0.25%、Si：0.1%以下、Mn：0.1%以下、Cr：8～12%（但し、12%は含まず）、Mo+W：0.1～4.0%、O(Y_2O_3 および TiO_2 分は除く)：0.01%以下、残部がFeおよび不可避不純物からなり、かつ平均粒径1000Å以下の Y_2O_3 と TiO_2 による複合酸化物粒子が $Y_2O_3 + TiO_2=0.1\sim1.0\%$ 、分子比で $TiO_2/Y_2O_3=0.5\sim2.0$ の範囲で基地に均一に分散されている焼戻しマルテンサイト単相組織であることを特徴とするものである。

以下、本発明の分散強化フェライト鋼の化学成分およびその限定理由について述べる。このうち Y_2O_3 と TiO_2 の複合添加が本発明の最重要ポイントである。

Y_2O_3 は、基地に均一分散されることによりクリープ破断強度を向上させる効果を有する最も重要な成分である。しかしながら、 Y_2O_3 単独では、基地に固溶する少量のSiやMn等と容易に複合酸化物を形成して粗大化しやすくなる。また、 Y_2O_3 そのものは基地との整合性が悪く、 Y_2O_3 を多

5

量に添加してもクリープ破断強度は向上せず、むしろ延性や靱性が低下する。

Y_2O_3 と TiO_2 の安定な複合添加物

$Y_2O_3 \cdot TiO_2$ を形成させて初めて高い強度が得られる。

複合添加物 $Y_2O_3 \cdot TiO_2$ 即ち Y_2TiO_5 は、基地合金組成粉末と Y_2O_3 微粉末を機械的に混合する過程において TiO_2 微粉末を添加することにより形成される。 Y_2O_3 単独よりも $Y_2O_3 \cdot TiO_2$ のほうがエネルギー上安定であるため、混合時にすべての Y_2O_3 と TiO_2 が反応する。また、あらかじめ調製された $Y_2O_3 \cdot TiO_2$ 複合酸化物を使用することも可能である。

前述した先行特許においても「イットリア(Y_2O_3)組成物中の他の成分たとえばチタンと結合して $Y_2Ti_2O_7$ のような相を形成することができる。」と記載されている。しかし、この方法では、基地中に固溶したTiと Y_2O_3 粒子が反応して複合酸化物ができるため、複合酸化物の組成が不均一となり、Ti濃度の高いものや不足したものが生じる。このような酸化物は、かえって熱的に不安定であるため製管時に高温軟化処理を施すと凝集粗大化し、クリープ破断強度を低下させる。また、 Y_2O_3 と反応しない過剰なTiは、 TiO_2 酸化物単体として析出する。 TiO_2 は高温使用中に粗大化しやすく延性低下の原因となる。また、一度粗大化してしまうと、高温軟化焼鈍を施しても合金の延性は回復しない。

本発明では、 Y_2O_3 と TiO_2 を分子比で0.5~2.0の範囲で反応させることにより、安定でしかも基地との整合性の良い複合酸化物を均一に分散させることができる。

また、添加した全ての TiO_2 と Y_2O_3 との反応により安定な複合酸化物となつているので、高温の軟化焼鈍により延性は加工前のそれに回復する。 $(Y_2O_3 + TiO_2)$ 量は、高温強度を向上させるのに、最低0.1%以上必要である。一方、 $(Y_2O_3 + TiO_2)$ の添加量を多くすれば、クリープ破断強度は高くなるが、その効果は、1%で飽和するので添加量の上限を1%とする。

また、酸化物粒径については、粒径が1000Åを越えるとクリープ強度を高める効果が著しく低下するので1000Å以下に限定する。

Cは、組織の安定性を左右する重要な元素であ

6

り、要求特性によつてその成分範囲は異なる。

延性を重視した場合は、組織をフェライト単相か少量の焼戻しマルテンサイトを含むフェライト/マルテンサイト2相にする必要があり、Cr含有量が12~20%の第1の実施態様では、C量は0.1%以下、好ましくは0.01%未満に抑える必要がある。また、C含有量を低減することにより、基地に固溶するMo、Wの固溶量を多くすることができ、長時間側のクリープ強度を高めることが可能となる。

一方、靱性を重視した場合は、組織を安定な焼戻しマルテンサイト単相にする必要があり、Cr含有量が8~12%の第2の実施態様では、C量の下限は0.05%となる。この焼戻しマルテンサイト組織は、1000~1150℃の焼ならし+700~800℃の焼戻し処理により得られる。C含有量が多くなるほど炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C など)の析出量が多くなり高温強度が高くなるが、0.25%より多量に添加すると加工性が悪くなる。よつてこの場合のC含有量は0.05~0.25%に限定する。

Crは、C量とのバランスからC含有量が0.05%未満の場合、12~20%の範囲でフェライト相、C含有量が0.05~0.25%の場合は、8~12%の範囲で焼戻しマルテンサイト相を安定させることができる。また、8%よりも少ないと高温(600~700℃)でのナトリウム中脱炭抵抗性および耐食性が悪くなる。一方、20%以上では、靱性、延性が低下するので上限を20%とする。

Siは、脱酸剤として必要な元素であるが、使用中に Y_2O_3 粒子と反応して Y_2O_3 と SiO_2 の複合酸化物を形成しやすい。この複合酸化物は、粗大化速度が大きいので、クリープ破断強度を低下させる。また低Si化によつて製品の表面性状を良好にし、 SiO_2 介在物量を少なくすることもできるので、0.1%以下に抑える。

Mnは、脱酸・脱硫剤として働き、熱間加工性の改善にも有効な元素であるが、多量に添加するとSi同様粗大化しやすい Y_2O_3 との複合酸化物を形成するので、0.1%以下に限定する。

MoとWは合金中に固溶し、高温強度を向上させる重要な元素であり、総量で0.1%以上添加する必要がある。MoとW量を多くすれば、固溶強化作用、炭化物析出強化作用($M_{23}C_6$ 、 M_6C など)、金属間化合物析出強化作用により、クリー

ブ破断強度が向上するが、Mo+Wで4.0%を超えるとδフェライト量が多くなり、かえって強度も低下するので、4.0%を上限とする。

特に高い強度を得るには、Mo、Wの複合によりMo当量 (Mo+1/2W) が1.2~1.6%となる組合わせが良い。

Oは、原料粉末上への吸着あるいは酸化により必然的に少量含まれる元素であるが、0.01%を超えると靱性が著しく低下する。また、少量のSiやMnと介在物を形成しやすくなるので、その上限を0.01%とする。

<実施例>

以下に本発明について実施例を挙げて説明する。

表1に供試材の化学成分を示す。

表1で、鋼種No.1~3は本発明鋼(I)(本発明の第1の実施態様に該当)、鋼種No.4~6は本発明鋼(II)(本発明の第2の実施態様に該当)、鋼種No.7~13は本発明鋼(I)の比較鋼、鋼種14~20は本発明鋼(II)の比較鋼である。比較鋼にはそれぞれ重要な添加物であるTiO₂、Y₂O₃、(Mo+W)、C量が本発明の範囲とはずれているもの、あるいはTiO₂の代わりにTiを添加したものをを用いた。このうちNo.13は先行特許で提案された合金に相当する。

各鋼とも平均粒径1μm以下の元素粉あるいは合金粉と平均粒径1000Å以下の酸化物粉末を目的組成に調合し、高エネルギーアトライター中に装入後、高純度アルゴンガス雰囲気中で攪拌して機械的に合金化を行った。アトライターの回転数は200~300rpm、攪拌時間は24~48hrである。得られた合金化粉末を空気にさらすことなくSUS製の筒状容器に真空封入し、900~1200℃で8~15:1の押出比で熱間押出した。

各熱押棒材を10mm厚の板材に鍛造した後、950~1200℃で焼ならしを行い、鋼種No.1~3及び7~13については焼ならしたままのもの、鋼種No.4~6および14~20については焼ならし後、750~820℃の焼もどし熱処理を施したものを供試材とした。

これらの供試材から2t×6W×30GL(mm)の板状引張試験片を採取し、650℃クリーブ破断試験及び常温引張試験を行った。また、5t×10W×55ℓmm(2mmVノッチ)のシャルピー衝撃試験片を

採取し、衝撃特性を調べた。さらに、10(mm)厚板材を20%冷間圧延後1200℃×1hr焼鈍したものより2t×6W×30GLmmの板状試験片を採取し、常温引張試験を行い、焼鈍後の引張延性の変化を調べた。

それらの試験結果より、650℃×10³hrでのクリーブ破断応力、常温引張伸び、20℃でのシャルピー衝撃値及び冷間加工+焼鈍後の引張伸びを表2にまとめて示す。

本発明鋼(I)、(II)ともに、比較鋼に比べ650℃クリーブ破断強度、常温での延性、20℃でのシャルピー衝撃特性、冷間加工+焼鈍後の延性に優れていることがわかる。特に本発明鋼(I)は延性、本発明鋼(II)は靱性に優れている。比較鋼のうち鋼種No.7とNo.14は、TiO₂添加量が不足しているため、分散酸化物粒子が不安定で強度が低い。

鋼種No.8とNo.15は、強度は比較的高いものの、TiO₂添加量が過剰であるため、分散酸化物粒子の凝集、粗大化が起こり延性、靱性が低くなっている。

鋼種No.9とNo.16は、TiO₂無添加、鋼種No.10と17はY₂O₃無添加でいずれの場合も強度低下が著しい。このことは、Y₂O₃、TiO₂単独添加では分散物が不安定であり、Y₂O₃とTiO₂共存下で初めて分散物が安定化され強度が高くなることを示している。

鋼種No.11と18は、TiO₂の代わりにTiを添加したものである。いずれも強度は比較的高いものの、延性特に冷間加工+焼鈍後の延性が低い。これは、TiはY₂O₃と反応して複合酸化物を作る以外に、粗大化しやすいTiO₂単体として析出するため、TiO₂粒子が応力集中源となり延性や靱性が低下することを示している。

鋼種No.12と19は、(Mo+W)含有量が不足しているため、強度が低く表2には示していないが特に長時間側の強度低下が大きい。また、固溶元素が少ないため、基地の強化がなされず、他の鋼種に比べ靱性が低い。

鋼種No.13は先行特許で提案された合金であるが、鋼種No.11、18と同様TiO₂の代わりにTiを添加しているため、本発明鋼に比べ、延性や靱性が低い。

鋼種No.20は、本発明鋼(II)の範囲よりC含有

量が低い。このためフェライト相が多く現れるため、延性や靱性が著しく低くなっている。

表 1 供試材の化学成分

(Wt%)

No.	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	O	Y ₂ O ₃	TiO ₂	TiO ₂ モ ルY ₂ O ₃ 分率	Ti	備考	
1	0.010	0.048	0.033	12.65	0.25	2.16	0.019	0.180	0.096	1.51	—	本発明鋼(Ⅰ)	
2	0.005	0.055	0.040	12.98	1.30	0.43	0.023	0.307	0.076	0.70	—		
3	0.023	0.053	0.034	14.87	1.02	0.97	0.013	0.234	0.083	1.00	—		
4	0.071	0.068	0.046	9.30	0.48	1.95	0.020	0.316	0.117	1.05	—	本発明鋼(Ⅱ)	
5	0.128	0.040	0.049	10.25	1.27	0.38	0.017	0.405	0.186	1.30	—		
6	0.130	0.052	0.032	11.09	0.99	1.05	0.024	0.261	0.090	0.97	—		
7	0.014	0.044	0.038	13.74	0.30	2.11	0.024	0.383	0.041	0.30	—	本発明 鋼 (Ⅰ) の比 較鋼	TiO ₂ 不足
8	0.012	0.038	0.027	14.12	0.52	1.85	0.022	0.227	0.215	2.68	—		TiO ₂ 過剰
9	0.009	0.050	0.045	13.80	0.55	1.92	0.020	0.690	—	0	—		TiO ₂ 無添加
10	0.012	0.029	0.034	13.88	0.48	2.07	0.018	—	0.750	∞	—		Y ₂ O ₃ 無添加
11	0.012	0.035	0.041	13.25	0.50	1.90	0.019	0.390	—	0	0.85		TiO ₂ 無添加 Ti添加
12	0.010	0.031	0.045	13.59	0.04	0.04	0.019	0.285	0.138	1.37	—		(Mo+W)不足
13	0.013	0.042	0.035	13.80	0.31	—	0.023	0.271	—	0	0.95		TiO ₂ とW無添 加、Ti添加
14	0.125	0.037	0.041	11.05	0.40	2.07	0.020	0.335	0.052	0.44	—	本発明 鋼 (Ⅱ) の比 較鋼	TiO ₂ 不足
15	0.143	0.037	0.038	10.89	0.38	1.89	0.023	0.323	0.242	2.17	—		TiO ₂ 過剰
16	0.136	0.055	0.036	10.95	0.41	1.91	0.017	0.316	—	0	—		TiO ₂ 無添加
17	0.122	0.047	0.039	10.93	0.50	1.87	0.015	—	0.351	∞	—		Y ₂ O ₃ 無添加
18	0.125	0.042	0.029	10.88	0.39	2.00	0.021	0.303	—	0	1.02		TiO ₂ 無添加 Ti添加
19	0.119	0.050	0.031	10.97	0.03	0.06	0.018	0.281	0.089	0.89	—		(Mo+W)不足
20	0.015	0.047	0.036	9.95	0.43	2.14	0.024	0.307	0.118	1.09	—		C不足

表 2 クリープ破断強度、延性、靱性の比較

鋼種No.		650°C、10 ³ hrク リープ破断応力 (kgf/mm ²)	熱処理ま まの常温引 張伸び(%)	20°Cでのシャ ルビー衝撃値 (kgf-m/cm ²)	20%冷間加工+1200 °C×1hr焼鈍後の常 温引張伸び(%)
本発明鋼(Ⅰ)	1	35.0	18.2	26.3	21.3
	2	34.4	19.5	25.3	20.5
	3	35.8	20.0	26.7	20.7
本発明鋼(Ⅱ)	4	35.1	17.1	29.5	19.5

鋼種No		650°C、10 ³ hr ク リープ破断応力 (kgf/mm ²)	熱処理まま 材の常温引 張伸び(%)	20°Cでのシャ ルビー衝撃値 (kgf-m/cm ²)	20%冷間加工+1200 °C×1hr焼鈍後の常 温引張伸び(%)
	5	35.8	16.5	29.5	18.3
	6	35.3	16.9	31.2	18.2
本発明鋼(Ⅰ) の比較鋼	7	20.7	17.0	17.0	15.6
	8	34.3	9.7	8.4	7.5
	9	13.4	20.3	10.3	16.7
	10	9.5	20.6	15.5	10.9
	11	35.1	8.5	7.6	4.8
	12	19.5	18.2	3.5	19.5
	13	34.6	10.2	8.3	5.3
本発明鋼(Ⅱ) の比較鋼	14	21.8	15.6	19.8	14.8
	15	31.9	8.4	10.5	5.3
	16	15.1	17.5	11.7	14.1
	17	10.2	17.0	17.3	10.5
	18	32.5	9.8	9.9	6.5
	19	21.0	17.6	3.9	14.3
	20	28.5	11.5	9.7	4.7

＜発明の効果＞

以上に説明したように、本発明によれば長時間優れた高温強度並びに延性及び靱性の良好な酸化物分散強化型フェライト鋼が得られることから、25 高速増殖炉炉心部材、特に燃料被覆管のような650°C程度の高温で、しかも高い圧力下で使用さ

れる構造部材の長寿命化が達成できる。

また、延性と靱性が高く、軟化焼鈍による加工材の延性回復が可能なことから、冷間加工を主体とした製管法で経済性のある薄肉管の製管も可能となる。